Zur Kenntniss

des

Fluoresceïns.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Hermann Hoffmeyer

aus Mackenstedt in Hannover.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1893.

Referent:
Professor Dr. **Michaelis.**

Seinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. R. Meyer

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der Herzoglichen Technischen Hochschule zu Braunschweig unter Leitung des Herrn Professor Dr. R. Meyer angefertigt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer für die freundliche Theilnahme und bereitwillige Hülfe, die er mir bei Anfertigung dieser Abhandlung stets hat zu Theil werden lassen, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0205

Zur Kenntniss des Fluoresceïns.

Das Fluoresceïn gehört zu den von Professor v. Baeyer im Jahre 1871 entdeckten Verbindungen, die aus der Condensation mehrbasischer Säuren mit Phenolen unter Austritt von Wasser hervorgehen, speciell zu denjenigen Verbindungsproducten der Phenole, die entstehen durch Einwirkung der letzteren auf Phtalsäure. Baeyer legte diesen Körpern den Namen Phtaleïne bei.

Die Einwirkung der Phtalsäure auf Phenole kann in zweierlei Weise stattfinden, es kann erstens ein Molecül der Säure resp. ihres Anhydrids mit einem Molecül Phenol zusammentreten. Wir erhalten ein Anthrachinonderivat. Im andern Falle verbindet sich ein Molecül Phtalsäureanhydrid mit zwei Molecülen Phenol, es entsteht ein Phtaleïn.

I. $C_8H_4O_3 + C_6H_6O = C_{14}H_8O_3 + H_2O.$
Phtalsäure-Anhydrid — Phenol — Oxyanthrachinon.

II. $C_8H_4O_3 + 2\,C_6H_6O = C_{20}H_{14}O_4 + H_2O.$
Phtalsäure-Anhydrid — Phenol — Phenolphtaleïn

Höhere Temperatur mit oder ohne Anwendung wasserentziehender Mittel bedingen diese Erscheinungen. Anthrachinone entstehen bei stärkerem,

Phtaleïne bei schwächerem Gebrauch dieser Agentien. Die Phenole wiederum lassen sich in zwei Classen zerlegen, so giebt z. B. Resorcin mit Phtalsäureanhydrid ohne Condensationsmittel Phtaleïn, während es Anthrachinone nicht zu bilden im stande ist. Phenol, Hydrochinon und Brenzkatechin liefern je nach den gewählten Bedingungen sowohl Anthrachinone, als auch Phtaleïne. Auch noch in anderer Beziehung zeigen die Verbindungen der Phenole mit Phtalsäure-Anhydrid grosse Verschiedenheiten, besonders in der Neigung der hydroxylirten Benzole zur Anhydridbildung. Bei der Bildung des Phenolphtaleïns mittelst Schwefelsäure läuft mit der Hauptreaction parallel eine Nebenreaction, die das Entstehen eines Körpers bedingt, dessen Formel, mit der des Phenolphtaleïns verglichen, ihn als ein inneres Anhydrid des letzeren erscheinen lässt von der Zusammensetzung

$$C_{20}H_{12}O_3.$$

Dieser Körper, welcher für meine spätere Untersuchung von fundamentaler Wichtigkeit ist, wird noch eingehender behandelt werden.

Andern Erscheinungen begegnen wir bei der Einwirkung mehrfach hydroxylirter Benzole auf Phtalsäureanhydrid. Hierbei werden die eigentlichen Phtaleïne wahrscheinlich nur vorübergehend gebildet. Es entstehen vielmehr analog oben erwähnter Anhydridbildung Condensationsproducte, so z. B. bei der Einwirkung von Resorcin auf Phtalsäureanhydrid.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + 2\,C_6H_4(OH)_2$$

Phtalsäure-Anhydrid

giebt, wie anzunehmen ist, anfangs ein wahres Resorcinphtaleïn, dieses aber zerfällt, da in ihm ein

Molecül Wasser locker, krystallwasserähnlich gebunden ist, sofort in das entsprechende Anhydrid:

$$C_{20}H_{14}O_6$$

spaltet Wasser ab und giebt

$$C_{20}H_{12}O_5$$

Fluoresceïn.

Aehnlichen Erscheinungen begegnen wir beim Orcin und Hydrochinon.

Eine allen Pthaleïnen gemeinsame Reaction ist die folgende: Sie geben mit Reductionsmitteln behandelt Leukokörper, die durch Oxydation wieder in die ursprüngliche Verbindung umschlagen. Diese reducirten Körper bezeichnete Baeyer mit dem Namen Phtaline.

$$C_{20}H_{14}O_4 + H_2 = C_{20}H_{16}O_4.$$

Phenolphtaleïn Phenolphtalin.

Constitution der Phtaleïne.

Die Constitution der Phtaleïne wurde zum grössten Theil durch die classischen Untersuchungen von Baeyer festgesetzt[1]).

Die Entstehung der Phtaleïne, die mit geringer Modification auch zu Anthrachinonderivaten führt, liess Baeyer die Phtaleïne folgendermassen formuliren:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O + 2\,C_6H_5 \cdot OH = C_6H_4\begin{cases}CO \cdot C_6H_4 \cdot OH\\CO \cdot C_6H_4 \cdot OH\end{cases} + H_2O.$$

Phtalsäure-Anhydrid — Phenol — Phenolphtaleïn

Diese Gleichung lässt die Phtaleïne als symmetrische Verbindungen erscheinen, eine Annahme,

[1]) Lieb. Annal. 183, 1; 202, 36, 153; 212, 340.

die in der Aehnlichkeit ihrer Bildung mit der von Anthrachinon eine Stütze zu finden schien. Die Thatsache aber, dass Phenolphtaleïn beim Schmelzen mit caustischem Kali in Dioxybenzophenon und Benzoësäure zerfällt:

$$\underset{\text{Phenolphtaleïn}}{C_{20}H_{14}O_4} + H_2O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5 \cdot COOH} + \underset{\text{Dioxybenzophenon}}{CO(C_6H_4 \cdot OH)_2}$$

liess sich mit der obigen Hypothese schwer in Einklang bringen, da das Entstehen dieser Körper die Bindung zweier Phenolreste an ein C-Atom voraussetzt. Erst die Untersuchungen Hessert's über den sog. Aldehyd der Phtalsäure vermochten Licht in diese Frage zu bringen. Hessert zeigte nämlich, dass der erwähnten Verbindung, die für symmetrisch constituirt gehalten wurde, nicht die Formel:

$$C_6H_4\begin{cases}COH\\COH\end{cases}$$

zukommt, sondern die unsymmetrische:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\\CO\end{cases}O.$$

Höchst wahrscheinlich ist auch das Phtalylchlorid selbst unsymmetrisch constituirt:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CCl_2\end{cases}O.$$

Sonach ist der Körper kein Aldehyd, sondern vielmehr ein lactidartiges, inneres Anhydrid der Säure:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2 \cdot OH\\COOH\end{cases}$$

welche mit der Phtalsäure in einfacher Beziehung steht. Die Bildung des Körpers aus Phtalsäurechlorid durch Reduction:

$$C_6H_4\begin{cases}COCl\\COCl\end{cases} + 2\,H_2 = C_6H_4\begin{cases}CH_2\\CO\end{cases}O + 2\,HCl$$

zeigt, dass die Phtalsäure geneigt ist, derartige unsymmetrische Verbindungen zu bilden, und der Gedanke lag nahe, auch die bis dahin durch symmetrische Formeln ausgedrückte Constitution der Phtaleïne in analoger Weise aufzufassen. Nehmen wir an, dass in der obigen Formel des sog. Phtalsäurealdehyd, der den Namen Phtalid erhielt, die beiden H-Atome durch Phenolreste ersetzt sind, so erhalten wir z. B. für das Phenolphtaleïn diese Formel:

$$C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_4\cdot OH)_2\\CO\end{cases}O$$

die anders geschrieben, diesen Körper auch als Triphenylmethanderivat erscheinen lässt:

$$\begin{array}{l} C_6H_4\cdot OH\\ C\ C_6H_4\cdot OH\\ C_6H_4\cdot CO\cdot O \end{array}$$

Die entsprechende Dioxytriphenylcarbinolcarbonsäure würde diese Zusammensetzung haben:

$$\begin{array}{l} C_6H_4\cdot OH\\ HO\cdot C\ C_6H_4\cdot OH\\ C_6H_4\cdot COOH. \end{array}$$

Es handelte sich also zunächst darum, den Zusammenhang der Phtaleïne mit dem Triphenylmethan experimentell nachzuweisen. Friedel und Crafts[1]) hatten bei der Einwirkung von Aluminiumclorid auf eine Mischung von Phtalylchlorür und Benzol einen Körper erhalten, den sie nach da-

[1]) Compt. rend. 1877. 11. Juni.

maliger Anschauung als symmetrisch constituirt auffassten:

$$C_6H_4\begin{cases}CO \cdot C_6H_5\\CO \cdot C_6H_5\end{cases}$$

Diese Verbindung bezeichneten sie mit dem Namen Phtalophenon. Baeyer, der die Untersuchung dieses Körpers fortsetzte, stellte fest, dass ihm nicht die symmetrische Formel zukommt, sondern dass er vielmehr aufzufassen ist als Diphenylphtalid:

$$C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_5)_2\\CO\end{cases}\!\!>O$$

oder als Anhydrid der Triphenylcarbinolcarbonsäure:

$$\begin{array}{l}C_6H_5\\C\ C_6H_5\\C_6H_4 \cdot CO \cdot O\end{array}$$

Die nächste Aufgabe war, den Zusammenhang zwischen Phtalophenon und Triphenylmethan nachzuweisen.

Behandelt man Phtalophenon mit alkoholischem Kali, so nimmt es Wasser auf, es entsteht die Orthocarbonsäure des Triphenylcarbinols:

$$\begin{array}{l}C_6H_5\\HO \cdot C\ C_6H_5\\C_6H_4 \cdot COOH.\end{array}$$

Kocht man nun die alkalische Lösung mit Zinkstaub, so entsteht die Triphenylmethancarbonsäure:

$$\begin{array}{l}C_6H_5\\HC\ C_6H_5\\C_6H_4 \cdot COOH\end{array}$$

welche beim Erhitzen mit Barythydrat in Kohlensäure und Triphenylmethan zerfällt:

$$HC\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_4 \cdot COOH \end{matrix} = CO_2 + HC\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5. \end{matrix}$$

Durch diese Reaction ist die unsymmetrische Constitution des Phtalophenons erwiesen. Da es im Fernern gelang das Phtalophenon durch Nitriren, Amidiren und Diazotiren in Dioxyphtalophenon überzuführen, welches letzteres sich als identisch mit dem Phenolphtaleïn erwies, so ist hierdurch der Beweis für die Constitution des Phenolphtaleïns erbracht.

Die Entstehung desselben würde durch folgende Formel zu veranschaulichen sein:

$$C_6H\left\langle\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\rangle O + 2\,C_6H_5 \cdot OH = C_6H_4 \cdot CO\left\langle\begin{matrix} C(C_6H_4 \cdot OH)_2 \\ CO \text{———} \end{matrix}\right\rangle O + H_2O.$$

Einen ähnlichen Verlauf wird auch die Reaction zwischen Phtalsäureanhydrid und mehrwerthigen Phenolen nehmen, nur dass hier, wie schon erwähnt, Wasserabspaltung innerhalb der Hydroxylgruppen stattfindet. Die Formel für das Fluoresceïn würde sich dann folgendermassen gestalten:

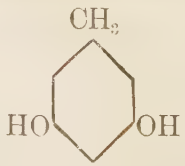
$$C\begin{matrix} C_6H_3\left\langle\begin{matrix} OH \\ O \end{matrix}\right. \\ C_6H_3\left\langle\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}\right. \end{matrix}$$

$$\boxed{C_6H_4 \cdot CO \cdot O}$$

Von Wichtigkeit ist sodann die Stellung der Hydroxylgruppen dem bindenden Methankohlenstoffatom gegenüber. Für das Phenolphtaleïn ist sie durch

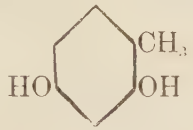
das Verhalten dieses Körpers in der Kalischmelze genügend gekennzeichnet, es zerfällt in Paradioxybenzophenon und Benzoësäure, woraus erhellt, dass das C-Atom zu den Hydroxylen sich in Parastellung befindet. Anders ist es mit dem Fluoresceïn und die Frage nach der Stellung der Hydroxyle dem C-Atom gegenüber war lange offen, obwohl sie verschiedentlich in der chemischen Litteratur gestreift worden ist, bis Edmund Knecht[1]) in längerer Abhandlung die Hypothese aufstellte, dass der Methankohlenstoff zu den beiden Hydroxylgruppen in der noch freien Metastellung eingreife. Knecht hat dann Versuche angestellt, um diese Annahme zu prüfen. Er ging von folgenden Erwägungen aus:

Phtalsäureanhydrid mit Resorcin giebt den in alkalischer Lösung prachtvoll fluorescirenden Körper, das Fluoresceïn. Ein auffallend anderes Verhalten zeigt das im übrigen dem Resorcin äusserst ähnliche Orcin, welches die OH-Gruppen gleichfalls in der Metastellung hat. Beim Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid liefert es ein Phtaleïn, dessen alkalische Lösung keine Spur von Fluorescenz zeigt. Edmund Knecht zog hieraus die Folgerung, dass diese Abweichung zwischen den beiden verwandten Körpern der CH_3-Gruppe zuzuschreiben sei, er nahm ferner an, dass diese Methylgruppe in dem Orcin gerade die Stellung einnehme, welche das Entstehen der Fluorescenz bedinge und die bei den fluorescirenden Phtaleinen vom Phtalsäure-Rest eingenommen wird:

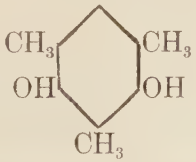


[1]) Ann. d. Chemie. 215. 83.

Da nun im Orcin die dritte Metastellung von CH_3-Gruppe eingenommen ist, so zog Knecht den Schluss, dass dieser Umstand die Fluoresceïnbildung bei dem Orceïn verhindert. Knecht stellte nun einen Körper dar, den er Kresorcin nannte von folgender Constitution:



In dieser Verbindung ist die Metastellung zu den OH-Gruppen disponibel und es zeigte sich in der That, dass dieses Phenol mit Phtalsäureanhydrid ein Fluoresceïn giebt, ganz ähnlich dem Resorcinphtaleïn. Im Anschluss hieran versuchte Knecht einen Körper darzustellen, in dem alle Wasserstoffatome bis auf das zu den beiden OH-Gruppen in Metastellung befindliche substituirt sind, und er gelangte vom Mesitylen ausgehend zu folgender Verbindung:

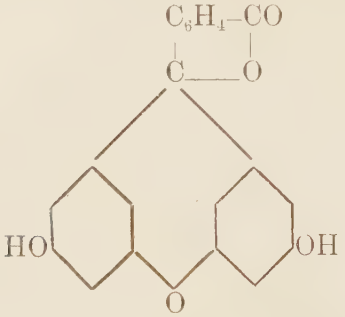


einem Resorcin des Mesitylens, das er als Mesorcin bezeichnete.

Dieser Körper mit Phtalsäureanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure behandelt, rechtfertigte aber die in ihn gesetzten Erwartungen nicht. Knecht erhielt hierbei einen in Alkali mit Fluorescenz löslichen Körper, den er anfangs für das Phtaleïn des Mesorcins hielt. Nähere Untersuchung aber zeigte, dass das Mesorcin mit Schwefelsäure dieselbe Reaction giebt, ein Phtaleïn also nicht entstanden sei. Eine

Aufklärung über die Stellung der OH-Gruppen geben die Knecht'schen Versuche also nicht, da gerade derjenige, der die Frage entschieden hätte, ein negatives Resultat gab.

Noch weniger kann man sich zu der Knecht-schen Auffassung entschliessen, wenn man sich die Formel des Fluoresceïns hiernach aufstellt:

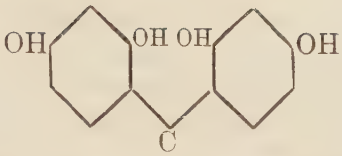


Darnach müsste bei der Anhydridbildung des Fluoresceïns ein achtgliedriger Ring, bestehend aus sieben Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoff-atome entstehen, eine Annahme, welche allen Erfahrungen über die Beständigkeit derartiger Ringe widerspricht.

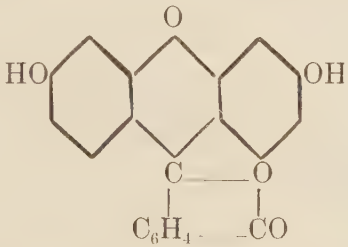
Nach Aufstellung dieser Hypothese von Knecht wurden besonders in der Chemie der künstlichen organischen Farbstoffe viele Erscheinungen bekannt, die zeigen, dass bei derartigen Condensationen mit Vorliebe das C-Atom die Para- und, wenn diese besetzt ist, die Orthostellung einnimmt, und gestützt auf diese Thatsache sprachen Richard Meyer und Otto Oppelt[1]) die Ansicht aus, dass bei der Bildung des Fluoresceïns ein ähnlicher Prozess sich abspiele.

Betrachten wir an der Hand folgenden Schemas die Condensation etwas näher:

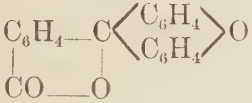
[1]) Ber. d. chem. Ges. XXI. 3376.



Wir sehen, dass in den Resorcinmolecülen die Parastellung zu einer Hydroxylgruppe frei ist. Tritt nun das C-Atom an diesen Ort, so nimmt es zu den beiden andern Hydroxylgruppen die Orthostellung ein, und die Anhydridbildung kann wohl nur unter den in Orthostellung befindlichen OH-Gruppen erfolgen. Wir kommen auf diesem Wege zu einem sechsgliedrigen Ringe folgender Constitution:



Hiernach erscheint das Fluoresceïn als zweifach hydroxylirtes Derivat eines Körpers von der Formel



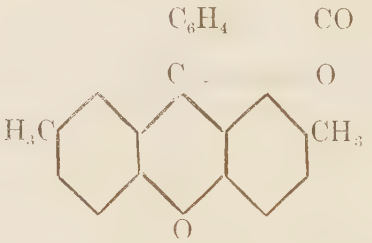
Einen Körper dieser Formel hat schon Baeyer[1]), wie früher erwähnt ist, als Nebenproduct der Phenolphtaleïnschmelze gefunden.

Beim Schmelzen von Phenol und Phtalsäureanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure resultirt nach der Hauptreaction das Phenolphtaleïn, während eine Nebenreaction das Entstehen eines Körpers

[1]) Ann. d. Chem. 212. S. 349.

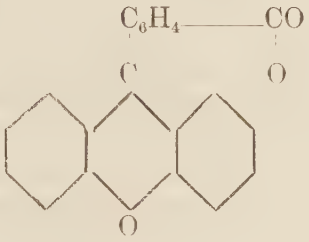
bedingt, der sich nicht in Alkali löst, aus dem aber durch verschiedentliches Auskochen mit Alkali und Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle ein in schönen Nadeln crystallisirender Körper isolirt werden kann. Diese Verbindung, welche Baeyer mit dem Namen Phenolphtaleïnanhydrid bezeichnete, ist ausgezeichnet durch die gelb-grüne Fluorescenz ihrer Schwefelsäure-Lösung, aus der sie beim Verdünen mit Wasser sich unverändert in weissen Flocken ausscheidet. Dieser Körper entsteht sehr wahrscheinlich in Folge eines Orthocondensationsprozesses, während das Hauptprodukt, das Phenolphtaleïn, durch Paracondensation gebildet wird.

Eine derartige Annahme ist durchaus berechtigt, da ja bei der Darstellung des p-Kresolphtaleïns nicht das Homologe des Phenolphtaleïns entsteht, sondern ein in Alkalien unlösliches Anhydrid von der wahrscheinlichen Formel:



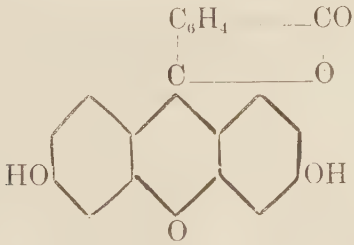
entstanden durch Condensation der zu dem C-Atom in Orthostellung befindlichen Hydroxylgruppen. Ebenso vollzieht sich bei Gewinnung des Fuchsins ein ähnlicher Prozess. Hier führt die Paracondensation zum Rosanilin, während der gleichzeitig verlaufende Orthocondensationprozess zum Chrysanilin führt. Nach dieser Auffassung der Orthocondensation erscheint das sogenannte Phenolphtaleïnanhydrid nicht als das Anhydrid des Phenol-

phtaleïns, sondern als dasjenige eines hypothetischen wahrscheinlich nicht existenzfähigen Ortho-Phenolphtaleïns, welches bei seinem Entstehen in der Phtaleïnschmelze sofort Wasser abspaltet und in das Baeyer'sche Anhydrid übergeht. Herr Professor Dr. Meyer hat für diesen Körper, welcher also kein wahres Anhydrid des Phenolphtaleïns ist, den Namen Fluoran eingeführt und ihm folgende Formel ertheilt:



Fluoran.

Nach dieser Auffassung wäre das Fluoresceïn ein Dioxyfluoran:



Fluoresceïn.

Diese anscheinend nahe Verwandtschaft zwischen den beiden Körpern veranlasste Herrn Professor Meyer zur Aufstellung der Hypothese, dass das Fluoran die Muttersubstanz des Fluoresceïns sei.

Ich habe nun versucht diese Ansicht wissenschaftlich zu erhärten und somit die Frage nach der

Constitution des Fluoresceïns endgiltig zum Abschluss zu bringen.

Um diese Ansicht zu begründen, war es zunächst von Wichtigkeit, einen genetischen Zusammenhang zwischen den beiden Körpern zu constatiren, zu welchem Zwecke zunächst das Fluoran einer nähern Untersuchung zu unterziehen war.

Die Gewinnung des Fluorans aus den alkaliunlöslichen Rückständen der Phenolphtaleïnschmelze bot anfangs insofern Mühe, als es nur durch oftmaliges Auskochen mit verdünntem Alkali, wobei die Masse zähflüssig und schmierig wurde, möglich war, den Körper zu isoliren, der dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle aus Alkohol endlich rein erhalten werden konnte. Diese und noch andere grössere Schwierigkeiten machten die Darstellung des Fluorans anfangs zu einer mühsamen und zeitraubenden Operation, und erst als die Clayton Aniline Co. in Manchester einen analogen Abfallstoff zur Verfügung stellte, liess es sich leicht in reinem Zustande erhalten. Die Firma stellt das Phenolphtaleïn dar, um es als Tetranitroderivat unter dem Namen Aurotin, einem werthvollen, gelben Farbstoff in den Handel zu bringen. Das eingesandte Nebenproduct stellt ein braunröthliches Pulver dar, frei von Phenolphtaleïn, aus welchem durch Auskochen mit Alkohol das Fluoran leicht erhalten werden konnte. Die alkoholische Lösung von roter Farbe fluorescirt sehr stark und die anfangs röthlich gefärbten Fluorankrystalle werden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle schliesslich farblos. Sie schiessen bei langsamer Abkühlung aus der Mutterlauge in grossen, breiten Nadeln an. Die Analyse der bei höherer Temperatur getrockneten Verbindung führte zu folgenden Zahlen:

0,1245 gr Fluoran gaben:
0,367 gr CO_2 und 0,0515 gr H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	80	80,39
H	4	4,59.

Die Krystalle verwittern beim Trocknen schnell und erleiden einen Gewichtsverlust, welcher sich durch Verflüchtigen des Krystallalkohols erklärt. Die Bestimmung desselben bot anfangs insofern Schwierigkeiten, als die Substanz ziemlich leicht sublimirt. Constante Zahlen erhielt ich erst, als ich die Bestimmung im V. Meyer'schen Xylolbade vornahm, es ergab sich die Formel:

$$C_{20}H_{12}O_3 + \tfrac{1}{2}\,C_2H_6O.$$

0,232 gr Substanz verloren 0,016 gr.

	Berechnet:	Gefunden:
$\frac{1}{2}\,C_2H_6O$	7,1	6,9.

Um das so gewonnene Fluoran, welches rein bei 180° schmilzt, noch näher zu charakterisiren, besonders aber seine Identität mit dem Baeyer-schen Phenolphtaleïnanhydrid vollkommen sicher zu stellen, an welcher nach obigen Angaben über Zusammensetzung und Schmelzpunkt, die mit Baeyer's Angaben übereinstimmen, kaum zu zweifeln ist, habe ich das von Baeyer[1]) beschriebene Bromderivat des Fluorans dargestellt.

Fluoran wurde in Eisessig gelöst und Brom im Ueberschuss eingetragen. Aus der Lösung schied sich schon beim Kochen die Bromverbindung krystallinisch aus, welche aus Eisessig umkrystallirt die Form dicker Prismen unter dem Mikroskop zeigte

[1]) Annal. d. Chemie. 212. S. 350.

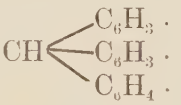
von dem Schmelzpunkt 254—258 °. Die Analyse ergab, dass das so rein erhaltene Bromid ein Dibromfluoran sei.

I. 0,215 gr Substanz gaben 0,1765 gr AgBr.
II. 0,191 „ „ „ 0,15654 „ „

	Berechnet:	Gefunden:	
$C_{20}H_{10}Br_2O_3$ enthalten		I.	II.
Br	34,93	34,93	34,92.

Diese Beobachtungen stimmen genau mit den Angaben Baeyer's überein. Ich versuchte sodann auf dem einfachsten Wege durch Nitriren, Amidiren und Diazotiren des Fluorans zum Fluoresceïn zu gelangen. Der durch Nitriren erhaltene Körper krystallisirte aus Eisessig in kleinen gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 244—248 °. Die Analyse deutete darauf hin, dass ich ein mehrfach nitrirtes Fluoran vor mir hatte. Weitere Amidirungsversuche, sowie das Diazotiren der erhaltenen Verbindungen, führten zu keinem Erfolg. Auch das durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure und Schmelzen des erhaltenen Körpers mit Kali erzielte Produkt zeigte keine Aehnlichkeit mit dem Fluoresceïn. Da ich nun gleichzeitig Versuche angestellt hatte, umgekehrt vom Fluoresceïn zum Fluoran zu gelangen, die ein besseres Ergebniss in Aussicht stellten, so habe ich diese näher verfolgt. Als Ausgangsprodukt hierfür wählte ich das Fluoresceïnchlorid von dem Gedanken getragen, durch Elimination des Chlors und Einfügen von Wasserstoff zum Fluoran zu gelangen. Die Chloratome erwiesen sich aber so resistenzfähig, dass trotz langdauerder Einwirkung von Wasserstoff eine chlorfreie Substanz nicht erhalten wurde. Bei einer grösseren Anzahl von Versuchen, z. B. durch Amylalkohol und Natrium

das Chlor fortzuschaffen, war die Einwirkung gleich Null oder doch nur sehr schwach, meistens schied sich das unveränderte Chlorid wieder ab. Baeyer[1]) machte bei den von ihm angestellten Reductionsversuchen dieselbe Erfahrung, er erhielt keine chlorfreie Substanz, sondern den Körper:



In der Hoffnung, dass eine dem Fluoresceïnchlorid entsprechende Bromverbindung sich als weniger hartnäckig erweisen würde, habe ich diesen noch unbekannten Körper darzustellen versucht. Lässt man Phosphorpentabromid auf trockenes Fluoresceïn einwirken, so geht der Prozess in anscheinend ähnlicher Weise vor sich, wie bei der Darstellung des Fluoresceïnchlorids. Ich erhitzte ein inniges Gemenge beider Substanzen gelinde auf dem Wasserbade, bei allmählicher Steigerung der Temperatur begann die Masse zu schäumen, stiess Ströme von Bromwasserstoff aus und die Reaction ist in verhältnissmässig kurzer Zeit vollendet. Das Product wurde mit Wasser aufgenommen, unter Zusatz von Alkali erhitzt, um etwas unverändert gebliebenes Fluoresceïn zu entfernen und dann aus Eisessig, indem es ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt. Xylol zeigte sich später als besseres Lösungsmittel. Das so erhaltene Bromid stellt ein schwach gelb gefärbtes Krystallpulver dar, welches unter dem Mikroskop breite, zum Theil büschelförmig gruppirte Nadeln zeigte. Der Schmelzpunkt liegt bei 298—300 °. Die Analyse liess den Körper als Tribromid erkennen.

---

[1]) Annal. d. Chemie. 212. S. 352.

I. 0,2055 Substanz ergaben 0,21755 AgBr.
II. 0,350 „ „ 0,37055 „

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Br	44,69	45,05	45,06.

Es ist also nicht das dem Chlorid entsprechende Dibromid entstanden, sondern ein Tribromderivat:

$$C_{20}H_9Br_3O_3.$$

Sehr wahrscheinlich befindet sich während der Reaction ein Theil des Phosphorpentabromids im disociirtem Zustande und freies Brom wirkt substituirend ein.

Dieses so gewonnene Fluoresceïnbromid zeigte sich in der That der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff zugänglicher, gleich beim ersten Versuche gelang es mir, das Brom durch Wasserstoff zu ersetzen. Zu diesem Zwecke erhitzte ich 15 Theile des Bromids mit 60 gr Aetznatron und 600 ccm Alkohol unter Zusatz von überschüssigem Zinkstaub circa vierundzwanzig Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, wobei die Anfangs trübe Flüssigkeit sich mehr und mehr klärte. Die alkoholisch alkalische Lösung wurde dann vom Zinkstaub abgegossen, mit Wasser versetzt, wobei sie klar bleibt und dann der Alkohol abdestillirt. Es schied sich am Ende dieser Operation ein gelbliches Oel ab, welches beim Erkalten zu naphtalinartigen Blättchen erstarrte, die sich im Ueberschuss von Wasser auflösten. Salzsäure schied aus der alkalischen Lösung eine Säure ab, welche sich bei näherer Prüfung als bromfrei erwies und durch Umkrystallisiren aus Xylol und auch aus Alkohol leicht rein erhalten werden konnte. Es hatte sich also nicht Fluoran gebildet. Eine nähere Untersuchung des gewonnenen

Produktes führte zu dem Ergebniss, dass die so entstandene Säure genau in allen Eigenschaften mit der von Baeyer als Phenolphtalinanhydrid bezeichneten Verbindung $C_{20}H_{14}O_3$ übereinstimmte.

Zur näheren Vergleichung der beiden Körper habe ich sodann auch die Säure aus dem Fluoran[1]) dargestellt.

10 gr Fluoran mit 40 gr Aetznatron und 400 ccm Alkohol wurde mit überschüssigem Zinkstaub in oben erwähnter Weise behandelt. Die Erscheinungen waren dieselben wie beim Bromid: Nach dem Abdestilliren des Alkohols, schied sich eine ölige Substanz aus, die sich beim Erkalten in naphtalinähnliche Blättchen verwandelte. Die am Ende erhaltene Säure wurde aus Xylol und Alkohol umkrystallisirt; sie zeigte dieselben Löslichkeits- und Krystallisationserscheinungen, wie die aus dem Bromid erhaltene. In heissem Xylol sind beide Säuren leichter, in kaltem schwerer löslich, Alkohol zeigte sich, auch kalt, als besseres Lösungsmittel. Bei langsamem Verdunsten des letzteren scheiden sich beide Säuren in gleichen rhombischen Prismen ab. Der Schmelzpunkt beider ist an demselben Thermometer bei

226—228 °.

Der einzige geringfügige Unterschied ist der, dass ich die Säure aus Fluoran gleich farblos erhielt, während die aus Fluoresceïnbromid sich zuerst gelb aus der stark fluorescirenden Lösung abschied, durch öfteres Umkrystallisiren aber nahezu farblos erhalten werden konnte. Die Elementaranalyse beider ergab dieselben Zahlen:

---

[1]) Annal. d. Chemie. 212. S. 350.

Säure aus Fluoran $C_{20}H_{14}O_3$.

0,199 gr Substanz gaben 0,579 gr CO_2
und 0,092 „ H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	79,47	79,40
H	4,63	5,13.

Säure aus dem Bromid $C_{20}H_{11}O_3$.

I. 0,241 Substanz gaben 0,7025 gr CO_2
und 0,107 „ H_2O.

II. 0,2140 Substanz gaben 0,6244 „ CO_2
und 0,0886 „ H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	79,47	79,49	79,53
H	4,63	4,92	4,60.

Einen weiteren äusserst charakteristischen Identitätsnachweis liefert die von Baeyer[1]) für sein Phenolphtalinanhydrid angegebene Phtalidinreaction.

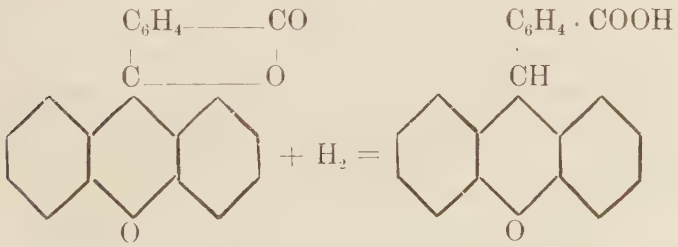
Löst man das Phtalin in concentrirter Schwefelsäure, so schlägt beim gelinden Erwärmen die anfangs gelbliche Färbung der Lösung in grün um, welches bei vorsichtigem Erhitzen in ein lebhaftes Kirschroth übergeht, das bei weiterem Erhitzen dunkel und missfarben wird. Beim Verdünnen der rothen Lösung mit Wasser fällt ein flockiger, eisenoxydhydratähnlicher Niederschlag aus, der beim Schütteln mit Aether diesem eine lebhafte, gelbgrüne Fluorescenz ertheilt. Versuche, die ich mit den beiden Säuren in dieser Richtung anstellte, zeigten die Reaction übereinstimmend und genau in der von Baeyer angegebenen Weise.

---

[1]) Annal. d. Chemie. 212. S. 350.

Baeyer giebt den Schmelzpunkt seiner Säuren etwas niedriger an, als ich ihn gefunden habe (214—217°), trotzdem aber habe ich ihn auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren der Substanz stets gleich gefunden. Controlversuche mit demselben mit Stickstoff gefüllten Thermometer bei einigen andern höher schmelzenden Körpern, z. B. Phenanthrenchinon 200—202°, Fluoresceïnchlorid 250—252°, Anthrachinon 277—279° (uncorr.) stimmten mit den über diese Körper vorliegenden Angaben überein.

Der nascirende Wasserstoff hat also in dem Fluoresceïnbromid zunächst das Brom eliminirt, das so entstandene Fluoran aber wird sofort weiter angegriffen unter Sprengung des Lactonringes. Es entsteht die Säure. Folgende Gleichung giebt ein Bild der Reaction:



Ich habe somit auf dem Wege über das Bromid aus dem Fluoresceïn das nämliche Reductionsprodukt wie aus dem Fluoran erhalten, und damit scheint mir die Hypothese, dass ersteres ein Dioxyfluoran ist, bewiesen.

Um die durch Reduction entstandene Säure aus dem Fluoran noch näher zu charakterisiren, habe ich verschiedene Salze und Ester derselben dargestellt. Die Salze der Säure, die man vielleicht als Hydrofluoransäure bezeichnen kann, zeichnen sich insgesammt, selbst die der Alkalien, durch grosse Schwerlöslichkeit aus. Ich erhielt diese Körper

indem ich die mit Ammoniak schwach alkalisch gemachte Lösung der Säure mit der betreffenden Salzlösung versetzte.

Silbersalz: $C_{20}H_{13}AgO_3$.

Fällt beim Versetzen der Lösung der Säure mit Silbernitrat als gelblicher, amorpher Niederschlag aus.

0,158 gr Salz bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet gaben:
0,041 gr Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	26,4	26,0.

Natriumsalz: $C_{22}H_{13}NaO_3 + 7\,H_2O$.

Das bei der Darstellung der Säure sich nach dem Abdestilliren des Alkohos anfangs als Oel ausscheidende Salz, welches beim Erkalten zu naphtalinähnlichen Blättchen erstarrt. Durch Auflösen der Säure in kohlensaurem Natrium erhielt ich beim Erkalten dieselbe Verbindung.

0,223 gr getrocknetes, wasserfreies Salz gab:
0,046 gr Na_2SO_4.

$C_{20}H_{13}NaO_3$:	Berechnet:	Gefunden:
Na	7,1	6,7.

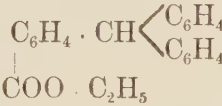
Die Krystallwasserbestimmung bei 100—120° ausgeführt, ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
$7\,H_2O$	28,0	27,5.

Andere nicht näher analysirte Salze sind theilweise amorph, so dass Kupfer, Strontium, Zinksalz u. s. w., während andere mikrokrystallnisch ausfallen, wie das Barium- und Magnesiumsalz.

Aethylester der Hydrofluoransäure.

5 gr Säure wurden in Alkohol gelöst und hierauf gasförmige Salzsäure eingeleitet, wobei sich ein krystallinischer Körper abschied. Nach etwa einstündigem Einleiten wurde die Operation unterbrochen und der Niederschlag abfiltrirt, es war unangegriffene Säure. Das alkoholische Filtrat wurde durch Abdestilliren vom Alkohol befreit, der zurückbleibende Körper, ein zähflüssiges Oel darstellend, in Alkohol gelöst und aus diesem eine in schönen Blättchen krystallisirende Verbindung erhalten, die durch die Elementaranalyse als Aethylester gekennzeichnet wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 99—101 °.



Aethylester der Hydrofluoransäure.

0,204 gr Substanz gaben 0,6015 gr CO_2 und 0,106 gr H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	80,00	80,41
H	5,46	5,77.

Die wenig gute Ausbeute bei der Darstellung des Aethylesters veranlasste mich, beim Methylester ein etwas modificirtes Verfahren zu wählen.

Methylester der Hydrofluoransäure.

3 gr Säure wurden in wasserfreiem Holzgeist gelöst und in die auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmte Lösung gasförmige Salzsäure

eingeleitet. Als nach längerem Einleiten die Salzsäure unabsorbirt zu entweichen begann, konnte die Reaction als beendet betrachtet werden. Beim Erkalten schied sich neben etwas unveränderter Säure der Methylester in wunderschönen langen Nadeln aus. Zur Trennung dieser beiden Körper wurde der Alkohol abdestillirt und die getrocknete Krystalle mit Sodalösung behandelt, welche die unveränderte Säure aufnahm. Der zurückbleibende Ester, aus Alkohol umkrystallisirt, gab analysirt folgende Zahlen:

C_6H_4 $CH\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle O$.

$COO \cdot CH_3$

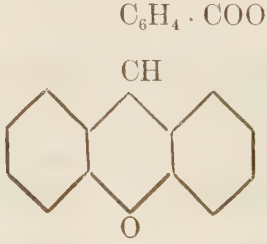
Methylester der Hydrofluoransäure.

0,2045 gr Substanz gaben 0,601 CO_2 und 0,097 H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	79,75	80,14
H	5,06	5,27.

Der Schmelzpunkt ist 123—125°.

Um die Frage nach der Constitution des Fluoresceïns ganz zu entscheiden, blieb mir noch übrig, die Constitution des Fluorans selbst näher zu bestimmen. Als Ausgangsproduct für die dahin zielende Untersuchung schien mir die nach Angabe Baeyer's auch von mir dargestellte Hydrofluoransäure geeignet, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach diese Formel zukommt:



Es war zu hoffen, durch Abspaltung von CO_2 und dann durch weiteren Abbau zu Verbindungen zu gelangen, welche nach Bildungsweise und Constitution die endliche Lösung der Frage nahestellten. Ich habe zu diesem Zwecke verschiedene Destillationsversuche mit der Säure angestellt, die endlich zu einem höchst überraschenden Resultat führten.

Nachdem ich zuerst die Säure mit Natronkalk und Zinkstaub destillirt hatte und hierbei einen aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisirenden Körper erhielt, dessen Analyse auf einen Kohlenwasserstoff hindeutete, versuchte ich die Einwirkung von Aetzkalk. Ein Theil Hydrofluoransäure wurde mit drei Theilen gebranntem Kalk destillirt, es ging ein dunkles braunes Oel über, welches theilweise in der Vorlage erstarrte. Durch oftmaliges Auswaschen des Destillats mit kaltem Aether, um die Schmieren zu entfernen, blieb schliesslich eine krystallinische Substanz zurück, die sich in Alkohol mit sehr starker grüner Fluorescenz löst. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle wurde sie schliesslich in farblosen Nadeln erhalten, welche sich bei näherer Prüfung als Xanthon erwiesen.

Ich habe dann das Fluoran selbst mit Aetzkalk destillirt. 1 Theil Fluoran wurde mit 4 Theilen Aetzkalk innig gemischt und hierauf aus einer schwerschmelzbaren Glasretorte destillirt. Es ging eine dunkelbraun gefärbte Substanz über, die sich schon im Halse der Retorte in langen, spiessigen Nadeln abschied. Diese Krystalle wurden in analoger Weise mit Aether gewaschen und dann einer mehrmaligen Umkrystallisation aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle unterworfen. Eine nähere Prüfung zeigte, dass ich auf diesem Wege gleichfalls Xanthon erhalten hatte. Der Körper bildet lange, farblose, sich etwas verfilzende Nadeln vom Schmelzpunkt

173°. Sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit der für Xanthon so überaus charakteristischen hellblauen, petroleumähnlichen Fluorescenz.

Ich hatte schon im Anfange meiner Arbeit Xanthon dargestellt, um durch Aufbau vielleicht zum Fluoran zu gelangen, Versuche, die aber nicht das gewünschte Resultat hatten. Einige bei dieser Gelegenheit gemachte Beobachtungen möchte ich an dieser Stelle kurz erwähnen. Ich hatte das Xanthon zuerst durch Destillation von Salol gewonnen, und dann nach Perkin sen. aus Salicylsäure und Essigsäureanhydrid. Letztere Methode gab bessere und reinere Ausbeuten. Die Annahme Perkins, dass hierbei zuerst das Anhydrid der Salicylsäure entstehe, die bei der Destillation in CO_2 und Xanthon zerfällt, habe ich durch eine Erscheinung, die für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht, bestätigt gefunden. Nach der Einwirkung der Salicylsäure auf das Essigsaureanhydrid destillirte ich den entstandenen Körper und beobachtete, nachdem Essigsäure und Eisessigsäureanhydrid übergegangen waren, lebhaftes Schäumen der Masse und reichliches Entweichen eines Gases, das sich bei näherer Prüfung als Kohlensäure erwies.

Den Beweis, dass auch der durch Destilliren des Fluorans mit Aetzkalk erhaltene Körper wirklich Xanthon sei, lieferte die Elementaranalyse.

Xanthon.

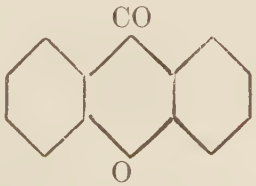
I. 0,189 gr Substanz gab 0,5555 gr CO_2 und 0,077 gr H_2O.

II. 0,2005 gr Substanz gab 0,585 gr CO_2 und 0,075 gr H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	79,6	80,1	79,59
H	4,1	4,5	4,15.

Das Entstehen des Xanthons durch Destillation des Fluorans mit Aetzkalk lässt auf nahe Beziehung zwischen den Formeln dieser Körper schliessen, besonders zeigt das Hervorgehen des Xanthons aus dem Fluoran, dass in letzterem jener sechsgliedrige Ring, aus fünf Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatome bestehend, vorhanden ist, welcher zugleich als die Bedingung für die Fluorescenz beider Körper angesehen werden muss.

Die Constitution des Xanthons ist von Graebe[1]) sicher festgestellt:



und somit ist auch die Frage nach der Formel des Fluorans und des Fluoresceïns, zu deren Begründung ich diese Versuche angestellt habe, endgültig entschieden.

Was den während der Destillation des Fluorans mit Aetzkalk sich abspielenden Prozess betrifft, so lässt er sich durch diese Gleichung veranschaulichen:

$$\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_4 \\ CO \end{matrix} \!\!-\!\!- \begin{matrix} C\langle^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle O = C_6H_5 \cdot COOH \\ O \end{matrix} + CO\langle^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle O.$$

[1]) Lieb. Annal. 254. 265.

Unzweifelhaft muss also Benzoësäure entstanden sein, oder vielmehr, da diese sich durch die Einwirkung des Aetzkalks in Kohlensäure und Benzol zerlegen wird, letzteres sich im Destillat nachweisen lassen. Diese Erwartung habe ich durch den Versuch bestätigt gefunden. Schon bei meinen ersten Destillationsversuchen war besonders gegen Ende des Prozesses eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit in Tropfen übergegangen und eine Prüfung dieses ohne besondere Vorsichtsmassregeln aufgefangenen Productes liess es als Benzol erkennen. Ich habe dann durch nochmaliges vorsichtiges Destilliren unter Vorlage eines Kühlers die flüssigen Bestandtheile gesondert aufgefangen zum Nachweise des Benzols. Der Inhalt der Vorlage wurde aus dem Wasserbade destillirt, die übergehende Flüssigkeit, mit Wasser gewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet und so ein Körper erhalten, der in allen Punkten die Eigenschaften des Benzols zeigte. Sein Siedepunkt lag zwischen 80–83°, in eine Kältemischung gebracht erstarrte er vollständig zu einer weissen, krystallinischen Masse. Reines thiophenfreies Benzol ebenso behandelt zeigte dasselbe Verhalten. Das durch concentrirte Salpetersäure in Nitrobenzol verwandelte Benzol, zeigte nach der Reduction zu Anilin alle für diesen Körper angegebenen Reactionen, die charakteristische Chlorkalk- und Fichtenspahnreaction, die Schwerlöslichkeit seines Sulfates. Nach oben erwähnter Gleichung kann die Zerlegung des Fluorans zu Xanthon und Benzol nicht anders erklärt werden, als durch Aufnahme von Wasser, eine Annahme die auffällt, da doch der Prozess unter Anwendung erhitzten Aetzkalks vor sich geht. Bedenkt man aber, dass ein Theil der Substanz bei der Reaktion zerstört wird, weshalb auch die Ausbeute nicht sehr gross ist, so kommt man zu dem Schluss, dass in-

Xanthon giebt:

$$CO\begin{cases}C_6H_4\\C_6H_4\end{cases}O + H_2O = CO\begin{cases}C_6H_4 \cdot OH\\C_6H_4 \cdot OH\end{cases}$$

Dioxybenzophenon.

$$CO\begin{cases}C_6H_4 \cdot OH\\C_6H_4 \cdot OH\end{cases} + H_2O = C_6H_5 \cdot OH$$

Phenol.

$$+ C_6H_4 \cdot OH \cdot COOH$$

Salicylsäure.

Die weitgehende Spaltung des in der Kalischmelze entstehenden Xanthons wird offenbar verursacht durch zu hohe Temperatur und man müsste bei genauem Innehalten der nöthigen Wärmezufuhr das aus dem Xanthon zuerst entstehende o-Dioxybenzophenon isoliren können. Ein zweiter von mir in dieser Richtung angestellter Versuch bestätigte diese Erwartung.

5 gr Fluoran und 25 gr Aetzkali, mit Wasser angefeuchtet, wurden vorsichtig auf freier Flamme im Silbertigel erhitzt, wobei dieselben Erscheinungen wie beim ersten Versuche beobachtet wurden. Nachdem die Masse sich in zwei Schichten getheilt hatte, unterbrach ich den Schmelzprozess. Die untere klar, schwach gelb gefärbt, liess sich abgiessen und die Untersuchung liess sie als Aetzkali, mit geringen Spuren organischer Substanz verunreinigt erkennen. Die obere Schicht rothbraun gefärbt, blieb im Tigel zurück und erstarrte beim Erkalten zu einer festen Masse, die sich in Wasser mit geringer Trübung, verursacht durch etwas unangegriffenes Fluoran, löste. Die durch Filtriren vom Fluoran befreite wässrige Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert, Flüssigkeit, nebst dem entstandenen harz-

ähnlichen Niederschlag mit Aether behandelt und zur Trennung von Phenolen und Säuren die ätherische Lösung vier bis fünf mal mit Sodalösung geschüttelt, wobei diese mit gelbbrauner Farbe die Säuren aufnimmt, während etwa entstandenes o-Dioxybenzophenon, zwar gleichfalls sich in Sodalösung lösend, dieser durch Aether wieder entzogen wird.

Aus der Sodalösung habe ich dann durch Fällen mit Salzsäure die Benzoësäure gewonnen, die anfangs schmutzig, durch ölige, harzähnliche Producte verunreinigt, schliesslich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein erhalten werden konnte. Schmelzpunkt 120 -121 °.

Die Analyse des Silbersalzes, welches beim Versetzen einer möglichst neutralen ammoniakalischen Lösung der Benzoësäure mit Silbernitrat ausfiel, ergab folgende Zahlen:

0,1855 gr Benzoësaures Silber, über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet gab:

0,0885 gr Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	47,2	47,7.

Von der ätherischen Lösung wurde der Aether durch Destillation entfernt, es blieb eine zähflüssige, dunkelbraune Masse zurück, die beim Uebergiessen mit Alkohol einen in letzterem schwer löslichen krystallinischen Körper abschied, der durch Schwefelsäurereaction und Schmelzpunkt sich als Fluoran auswies. Die von den Krystallen abfiltrirte Mutterlauge hinterliess nach Verjagen des Spiritus ein dunkles Oel, welches zuerst auch nach vielen Versuchen unter Anwendung der verschiedenartigsten Lösungsmittel nicht krystallinisch erhalten werden konnte.

folge der Zerstörung der Substanz disponibles Wasser einwirken kann. Bei der Darstellung des Xanthons aus der Hydrofluoransäure findet jedenfalls im Laufe der Reaction vorübergehende Oxydation statt.

Um nachzuweisen, dass das bei der Destillation des Fluorans mit Aetzkalk entstandene Benzol aus Benzoësäure hervorgegangen ist, habe ich im Ferneren versucht, durch Einwirkung von ätzendem Alkali auf Fluoran Benzoësäure und eventuell die durch Zerfall des entstehenden Xanthons sich bildenden Zersetzungsproducte des letzteren zu isoliren.

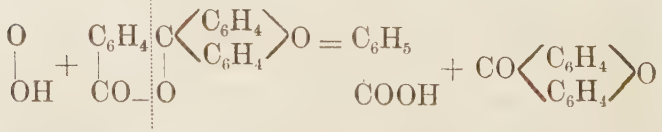
3 gr Fluoran wurden mit 15 gr Aetzkali unter Zusatz von etwas Wasser im Silbertigel auf offener Flamme gelinde erwärmt. Nach dem Verdampfen der Feuchtigkeit und weiterem vorsichtigen Erhitzen nahm die Masse eine schwach röthliche Färbung an, die allmählich schmutzig grün wurde. Bei Steigerung der Temperatur schied sich die Masse in zwei Schichten, die untere schwach gelb gefärbte, anscheinend geschmolzenes Kali blieb klar, die obere wurde durch eine dunkelbraune, zähflüssige Substanz gebildet. Bei höherer Temperatur wurden beide Schichten homogen. Das entstandene Product, welches sich in Wasser mit rothbrauner Farbe löste, wurde aus der Lösung durch Salzsäure zuerst als zähflüssiges, beim Erkalten erstarrendes Harz ausgefällt. Flüssigkeit und Niederschlag mit Aether geschüttelt gingen mit stark grüner Fluorescenz in Lösung. Zur Trennung von Phenolen und Säuren wurde die ätherische Lösung mit wässriger Sodalösung behandelt, die färbenden Bestandtheile gingen in diese über, während der Aether nach dem Verdunsten eine Substanz zurückliess, welche sowohl durch Geruch und Geschmack als auch durch andere

Reactionen (Tribromphenol, Eisenreaction) sich als Phenol erwies.

Die Sodalösung gab auf Zusatz von Salzsäure einen sshmutzigen Niederschlag, welcher abfiltrirt wurde. Ein Theil desselben wurde in Aether gelöst, dieser auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand sublimirte in Nadeln von kratzendem Geruch. Der Schmelzpunkt lag bei 105 - 108 °. Die nähere Untersuchung zeigte, dass das Sublimat ein Gemisch von Benzoësäure und Salicylsäure sei.

Der Hauptheil der Sodalösung wurde dann der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, das Destillat von saurer Reaction mit Aether ausgeschüttelt, giebt nach Verjagen des letzteren einen Rückstand, bestehend aus einem Gemisch von Salicyl- und Benzoësäure. Der Prozess verläuft offenbar in zwei Phasen.

Durch Einwirkung des ätzenden Kali auf Fluoran wird dieses zuerst in Benzoësäure und Xanthon gespalten. Bei weiterem Erhitzen zerfällt letzteres in Salicylsäure und Phenol unter vorheriger Bildung von Dioxydiphenylketon oder Dioxybenzophenon. Diesen Zerfall des Xanthons in der Kalischmelze zu Phenol und Salicylsäure, indem vorher Dioxybenzophenon entsteht, hat schon Graebe[1]) experimentell nachgewiesen. Folgende Formeln geben ein Bild der Reaction[2]):



Benzoësäure. Xanthon.

[1]) Graebe und Ebrard: Ber. d. chem. Ges. 15. S 1675.
[2]) Merz und Weith: Ber. d. chem. Ges. 14. S. 192.

gerieth die Masse in lebhaftes Kochen, welches bei nur geringer Wärmezufuhr anhielt. Das Ende der Reaction konnte leicht am krystallinischen Erstarren bei Wegnahme der Flamme erkannt werden, während vorher auch bei Abkühlung sich nichts ausschied. Das so erhaltene Product wurde zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins und des eventuell nicht in Reaction getretenen Fluorans mehrmals mit Alkohol ausgekocht, in dem sich die entstandene Phenylhydrazinverbindung kaum löst. Das so erhaltene weisse Krystallpulver wurde aus Xylol bis zu constantem Schmelzpunkt umkrystallisirt. Es schied sich aus diesem Lösungsmittel in schönen, farblosen Nadeln aus, die bei

285—287 °

unter Verkohlung schmolzen.

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen für:

$C_{26}H_{20}N_2O_3$.

0,272 gr Substanz gab 0,7605 gr CO_2 und
0,1175 gr H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:
	Cond.	Add.	Add.
C	80,0	76,5	76,25
H	4,6	4,9	4,8
N	7,2	6,9	6,6

Wie die Analyse zeigt habe ich ein Additionsproduct erhalten:

$$C_{20}H_{12}O_3 + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 = C_{26}H_{20}N_2O_3.$$

Diese Beobachtung stimmt mit den von Wislicenus beim Phtalid gemachten Erfahrungen überein. Die von mir dargestellte Hydrazinverbindung weicht jedoch in mancher Beziehung von dem von Wislicenus durch einen ähnlichen Vorgang dar-

gestellten Product ab. Mein Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüngelber Fluorecenz, die sich nur wenig von der des Fluoran unterscheidet. Er zeigt die von Bülow [1]) für die Säurehydrazide angegebene Reaction. Versetzt man nämlich die schwefelsaure Lösung tropfenweise mit Eisenchlorid, so nimmt sie eine schöne, kirschrothe Färbung an nach längerem Stehen, sofort aber bei gelindem Erwärmen. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet sich ein schmutzigblauer Niederschlag ab, der mit Aether geschüttelt sich in diesem mit prachtvoller, hochrother Farbe löst, die aber nach einiger Zeit missfarben wird und zuletzt ganz verschwindet. Durch Kochen mit verdünntem Alkali oder Säuren wird die Phenylhydrazinverbindung des Fluorans in keiner Weise angegriffen, abweichend von den von Wislicenus bei seinem Product gemachten Beobachtungen, der die leichte Zersetzbarkeit seines Productes durch Erwärmen mit Alkali und verdünnten Säuren besonders hervorhebt, im Gegensatz zu der Beständigkeit der Keton und Aldehydverbindungen des Phenylhydrazins.

Wislicenus formulirt den Verlauf der Reaction bei Phtalid und Phenylhydrazin so:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}O + H_2N \cdot NHC_6H_5 =$$

$$C_6H_4 \begin{matrix}CH_2 \cdot OH\\CO \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5.\end{matrix}$$

Der sich beim Erhitzen von Phenylhydrazin und Fluoran abspielende Prozess in ähnliche Formel gebracht lautet:

---

[1]) Ann. d. Chem. u Pharm. B. 236. S. 195.

Nach Angaben Graebe's[1]), der aus Xanthon ein ähnliches schwer krystallirendes Oel erhielt, habe ich dann das Kalisalz darzustellen versucht, um so das o-Dioxybenzophenon nachzuweisen. Graebe erhielt dieses Salz durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des Dioxybenzophenon mit alkoholischem Kali uud giebt nur seine Leichtlöslichkeit in Wasser und Alkohol, seine Schwerlöslichkeit in Aether an. Das nach obigen Angaben nicht krystallisirende Oel löste ich zu diesem Zwecke in Alkohol und versetzte die Lösung mit alkoholischem Kali. Die Flüssigkeit, die sich hierbei etwas dunkler färbte, wurde nach einmaligem, gelinden Kochen mit Aether versetzt, in dem nach Graebe das Kaliumsalz unlöslich ist. Die Lösung, anfangs klar bleibend, trübte sich bei weiterm Zusatz von Aether mehr und mehr und nahm ein milchiges Aussehen an. Nach einigem Stehen schied sich nun das Kaliumsalz in wunderschönen, breiten, gelb gefärbten Blättchen von fischschuppenartigem Habitus ab. Nach dem Abfiltriren konnten aus der etwas trüb ablaufenden Mutterlauge durch weiteren Zusatz von Aether neue Krystalle gewonnen werden.

Die Blättchen wurden sodann im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure getrocknet, bis sie ihr Gewicht nicht mehr veränderten.

Die Kalibestimmung hatte folgendes Resultat:

0,120 gr des getrockneten Salzes gaben:
0,070 gr K_2SO_4.

o-Dioxybenzophenonkalium $C_{13}H_8O_3K_2$.

	Berechnet:	Gefunden;
K	26,89	26,17.

Diese Zahlen sind noch insofern von Interesse als sie mit den Angaben Graebe's übereinstimmen,

[1]) Graebe und Feer: Ber. d. chem. Ges. 19. S. 2609.

der abweichend von Richter 2 Atome Kalium angiebt und dem Kaliumsalze des o-Dioxybenzophenons diese Formel ertheilt:

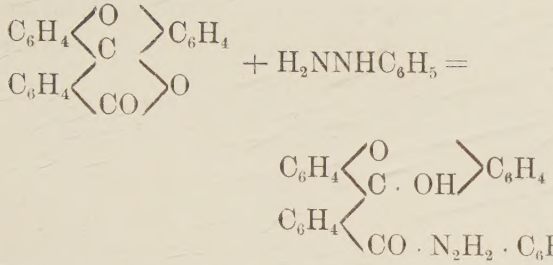
$$CO(C_6H_4 \cdot OK)_2.$$

Richter giebt ein Atom Kalium an.

Aus der wässerigen Lösung scheidet sich beim Zusatz von Salzsäure das o-Dioxybenzophenon aus, welches der Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden kann. Nach Verdunsten des letzteren bleibt ein schwer krystallisirendes Oel zurück, welches in Alkohol gelöst auf Zusatz von Eisenchlorid die für o-Dioxybenzophenon charakteristische braunrothe Färbung zeigt.

Um das für meine Versuche so wichtige Fluoran noch weiter zu kennzeichnen, habe ich dann zuletzt die Einwirkung von Phenylhydrazin auf dasselbe versucht. Das Phenylhydrazin, das äusserst wichtige Reagens auf Aldehyde und Ketone liess W. Wislicenus auf Lactone einwirken. Er gelangte bei der Reaction von Phenylhydrazin auf das Phtalid zu einer Verbindung, die, entgegengesetzt der bei den Aldehyden und Ketonen beobachteten Condensation, unter Austritt von Wasser, zu einem Additionsproduct führte, dessen Entstehen etwa der Vereinigung von Ammoniak mit Aldehyden entspricht.

Wislicenus erhielt seine Phenylhydrazinverbindung durch sechs- bis achtstündiges Erhitzen eines Gemisches von 1 Theile Phtalid mit $1^1/_2$ Theilen Phenylhydrazin auf dem Wasserbade. Bei einem von mir in analoger Weise mit Fluoran und Phenylhydrazin angestellten Versuche war die Einwirkung gleich null. Sodann erwärmte ich eine Mischung von 1 Theil Fluoran mit $1^1/_2$ Theilen Phenylhydrazin vorsichtig auf offener Flamme, das Fluoran löste sich auf und bei allmählicher Steigerung der Temperatur



Wislicenus erhielt also einen primären Alkohol, während meine Verbindung einen tertiären Alkohol darstellt und ist hierin vielleicht die Beständigkeit der letzteren gegen Alkali und verdünnte Säuren zu suchen.

Durch vorstehende Untersuchungen kann die Frage nach der Constitution des Fluorans und somit auch des Fluoresceïn als endgültig gelöst betrachtet werden, besonders ist nachgewiesen, dass jener sechsgliedrige Ring aus 5 Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatome bestehend, in beiden Verbindungen enthalten ist und als der Träger der Fluorescenz angesehen werden muss. Das merkwürdige Verhalten des Orcins in der Phtaleïnschmelze, welches zum Resorcin doch in so naher Verwandtschaft steht, findet auch hier keine Erklärung und vielleicht ist die Annahme nicht ganz unberechtigt, diesen räthselhaften Vorgang stereochemischen Einwirkungen zuzuschreiben.